

# KINETICS AND MECHANISMS OF THE INTERACTION OF DIMETHYL- AND DIETHYLSULFOXIDES WITH POTASSIUM PEROXYDISULFATE

A. G. KHACHATRIAN, Sh. A. MARKARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the reaction of the oxidation of dialkylsulfoxides with potassium persulfate in aqueous solutions is second order, first for each component. The products of the oxidation of sulfoxides are the corresponding sulfones. A non-radical mechanism has been assumed.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1177.
2. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2965.
3. Behrman E. J. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2961.
4. Rakkonen T., Tommila E. — Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 2573.
5. Wilmarth W., Haim A. — Peroxide Reaction Mechanisms, N.-Y., 1962, p. 217.
6. Markarian S. A., Grigorian K. R., Simonian L. K. — J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1987, v. 83, p. 1189.
7. Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 485.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. — Курс химической кинетики. М., 1974, с. 148.
9. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
10. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 535—542 (1988 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.6

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ФОРМ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 X 1986

Методом электронной микроскопии изучена микроструктура образцов аморфного гидрометасиликата кальция различной степени карбонизации (содержание  $\text{CaCO}_3$  в образцах составляет ~ 5,23, 34, 45 и 57 масс. %).

Выявлены структурные изменения в процессе карбонизации гидрометасиликата кальция и установлен характер распределения новообразований в карбонизированных формах силикатного материала.

Рис. 3, библи. ссылок 13.

Карбонизация как способ повышения адсорбционной активности гидросиликатов кальция широко применяется для получения высокоэф-

фактивных адсорбентов и наполнителей [1—4]. Вместе с тем, до настоящего времени нет четких представлений о тех изменениях в структуре гидросиликатов кальция, которые вызывает карбонизация. Выводы, сделанные в [1, 3, 5], по сути дела, лишь констатируют факт образования аморфной двуокиси кремния и карбоната кальция, что является следствием естественного хода реакции (например, в случае гидрометасиликата кальция —  $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), но не отвечают на вопросы, связанные с изменением структуры исходного материала в процессе карбонизации и взаимосвязью новообразований.

Цель настоящей работы—используя возможности электронной микроскопии, получить конкретную информацию о перестройке структуры гидрометасиликата кальция в процессе карбонизации.

Объекты исследования: образец 1—исходный гидрометасиликат кальция, полученный по способу [6] (содержит 2,1 масс. %  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C/S} \approx 0,94$ , поверхность— $180 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор— $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и его карбонизированные формы. Условия карбонизации следующие. В реактор емкостью 1 л заливали водную суспензию исходного гидрометасиликата кальция ( $\text{Ж} : \text{Т} = 2 : 1$ ,  $t = 50\text{—}55^\circ$ ) и при непрерывном перемешивании снизу подавали ток  $\text{CO}_2$  со скоростью 15 л/ч. Через определенные промежутки времени (5, 10, 30 и 60 мин—установлены экспериментально) из реактора, не прекращая процесса карбонизации, отбирали часть суспензии. Суспензию отфильтровывали, осадок сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, а затем при  $110\text{—}120^\circ$  [6] и определяли хим. состав по [7]. Таким образом были получены образцы, содержащие ~ 10, 15, 20 и 25 масс. %  $\text{CO}_2$  (эквивалентно ~ 23, 34, 45 и 57 масс. %  $\text{CaCO}_3$ ) с поверхностью 215, 240, 200, 205  $\text{м}^2/\text{г}$  и объемом пор 0,98; 0,95; 0,80; 0,60  $\text{см}^3/\text{г}$  (образцы 2, 3, 4 и 5, соответственно; поверхность— $\text{S м}^2/\text{г}$ , рассчитывали из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона, объем пор— $\text{V см}^3/\text{г}$ —по поглощению паров бензола [8]).

Основной метод исследования—просмотр в электронном микроскопе самооттененных платиновой угольных реплик [9]. Этот способ получения угольных реплик с порошкообразных материалов предусматривает операцию по очистке поверхности реплики от приставших частиц объекта исследования. Для этого обычно реплику (частицами вниз) выдерживают на поверхности соответствующего растворителя. Хорошей системой растворителей для  $\text{CaSiO}_3$  является смесь  $\text{HF} : \text{H}_3\text{BO}_3 = 2 : 1$ . Карбонизированные формы гидрометасиликата кальция, помимо  $\text{SiO}_2$ , содержат и карбонат кальция. По данным рентгенофазового анализа, карбонизация образца 1 сопровождается образованием кальцита (3,04; 2,29; 1,88 Å) и арагонита (3,40; 3,28; 2,69; 1,98 Å) [10] (рис. 1). Поэтому для этих образцов была применена последовательная обработка поверхности реплики смесью плавиковой и борной кислот, соляной (растворитель кальцита) и уксусной (растворитель арагонита) кислотами [11]. В ряде случаев для исключения определенного компонента из состава силикатного материала проводили предварительную обработку образца соответствующим специфическим растворителем, а

затем лишь получали реплику этого образца. Это давало возможность идентифицировать компоненты на электронно-микроскопических снимках.

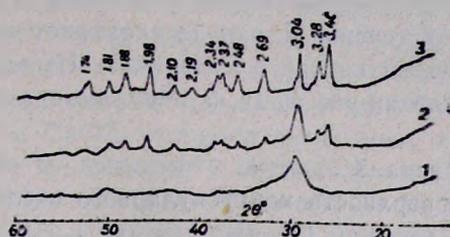


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного (1) и карбонизированных образцов аморфного гидрометасиликата кальция, содержащих ~34 (2) и 57 (3) масс. %  $\text{CaCO}_3$ .

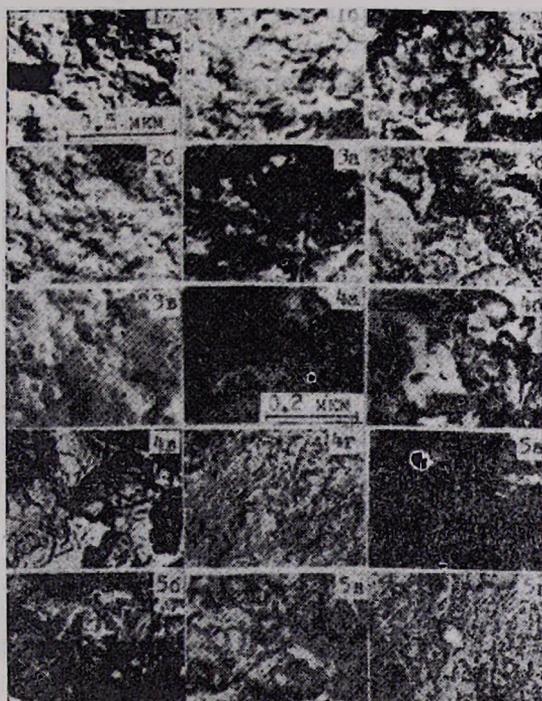


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных Pt угольных реплик образцов аморфного гидрометасиликата кальция различной степени карбонизации: 1) а — исходный (образец 1), б — образец 1, обработанный  $\text{HCl}$ ; 2) а — образец 2, б — образец 2, обработанный  $\text{HCl}$ ; 3) а — образец 3, б — образец 3, обработанный  $\text{HCl}$ , в — образец 3 последовательно обработан  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 4) а — образец 4, б — реплика (а) выдержана в  $\text{HCl}$ , в — реплика (б) выдержана в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; г — образец 4 обработан  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5) а — образец 5, б — реплика (а) выдержана в  $\text{HCl}$ , в — реплика (б) выдержана в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , г — образец 5 обработан  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

На рис. 2 приведены типичные микрофотографии Pt-угольных реплик образцов 1—5. Исходный гидрометасиликат кальция имеет четко

выраженное корпускулярное строение скелета, характерное для аморфных структур. Карбонат кальция (5 масс.%) находится в корпускулярном скелете образца 1 в виде локально сосредоточенных агрегированных включений (темное наложение на рис. 2, 1а). Травление образца 1 в соляной кислоте в течение 5 мин не оказывает существенного влияния на морфологию силикатного материала. Из его состава, как это видно при сопоставлении рис. 2, 1а, б, лишь выводится примесное включение—кальцит.

Структура образца 2 заметно отличается от исходного состояния (рис. 2, 2а)—вся поверхность корпускулярного скелета покрыта густой сеткой точечных включений (не растворимая в  $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$  составляющая образца), которые образуют своеобразную пленку на поверхности корпускул и более плотные отложения в зазорах между контактирующими корпускулами. Пленочное наслоение агрегирует множество корпускул в крупные микрообъемы, между которыми просматриваются участки относительно «чистой» поверхности. Это тонкодисперсное наслоение легко разрушается при последовательном травлении в соляной кислоте. При этом выявляется корпускулярная структура силикатной составляющей, аналогичная структуре образца 1 (рис. 2, 2б). При переходе к образцу 3, т. е. при увеличении содержания  $\text{CaCO}_3$  до ~34 масс. %, толщина пленочного наслоения заметно увеличивается (рис. 2, 3а). Обработка образца 3 соляной кислотой дает возможность лишь частично удалить это наслоение (рис. 2, 3б). Полная очистка корпускулярного скелета силикатной составляющей от  $\text{CaCO}_3$  достигается после дополнительной обработки образца 3 уксусной кислотой (рис. 2, 3в).  $\text{CaCO}_3$ , согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, 2), имеется в образце 3 (в образце 2 арагонит практически отсутствовал). В «чистом» виде, т. е. после исключения  $\text{CaCO}_3$  (предварительное травление образца 3 в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), силикатная составляющая образца 3 имеет рыхлоупакованную структуру, отмечаются и участки тонкодисперсной плотноупакованной структуры.

Реплика, снятая с образца 4 (~45 масс. %  $\text{CaCO}_3$ ), непроницаема даже для электронного пучка с ускоряющим напряжением 100 КВт. Это свидетельствует о значительном увеличении толщины не растворимого в  $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$  слоя, т. е. слоя карбоната кальция (рис. 2, 4а). Сквозь это наслоение на отдельных участках реплики просматриваются отдельные агрегированные образования размером 200—1000 Å, наблюдаются и локальные просветы—участки, относительно свободные от карбонатного покрытия. Количество и протяженность последних не превышают 1—3% от общей поверхности реплики. Микрофотография части этой же реплики, дополнительно обработанной соляной кислотой, показывает (рис. 2, 4б), что в объеме наслоения имеются удлиненные кристаллы кальцита [11] и множество других, устойчивых при этой обработке образований. Четкая, характерная для арагонита слоисто-призматическая структура [11] выявляется после дополнительной обработки этой же реплики уксусной кислотой (рис. 2, 4в). Силикатная составляющая образца 4 (в основном, это аморфная двуокись кремния, т. к. степень карбонизации образца составляет ~70%) имеет тонко-

дисперсное корпускулярное строение скелета—размер корпускул 50—150 Å, с включениями микрообластей более плотноупакованной массы (рис. 2, 4 г; по сравнению с образцом 3—рис. 2, 3в, размер частиц в этих микрообластях несколько больше). Аналогичная картина наблюдается при просмотре реплик, полученных с образца 5 (последовательность обработки реплики та же, что и в случае образца 4—рис. 2, 5 а-г).

Известно, что карбонизация различных гидросиликатов кальция с образованием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  является следствием выщелачивания поверхностных, а затем и межслоевых ионов кальция [5, 12]. В растворе, насыщенном  $\text{CO}_2$ , сразу же образуется и выпадает на твердую фазу осадок  $\text{CaCO}_3$ . Такой твердой фазой в данной системе является корпускулярный скелет аморфного гидрметасиликата кальция, обогащенный с поверхности в той или иной мере в зависимости от степени карбонизации двуокисью кремния (поликонденсация концевых  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ -групп в местах выхода  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов). Быстрое протекание реакции взаимодействия  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{HCO}_3^-$  ионов предотвращает возможность повторного образования каких-либо гидросиликатов кальция. Поэтому в своем конечном или близком к нему состоянии силикатная составляющая должна представлять собой гидратированную форму аморфного  $\text{SiO}_2$ .

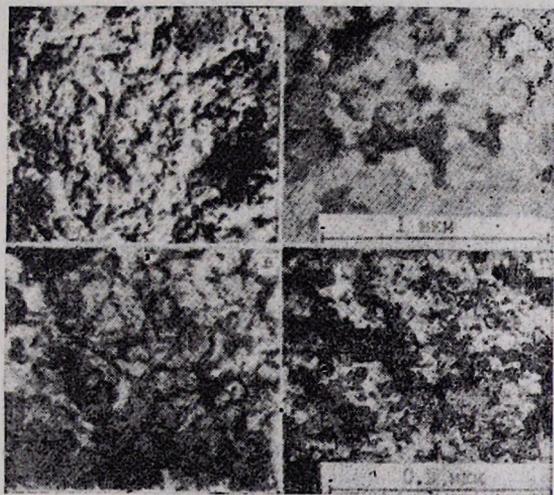


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных Pt угольных реплик исходного аморфного гидрметасиликата кальция (а) и его карбонизированных форм: б — образец 3 (~34 масс. %  $\text{CaCO}_3$ ), в — образец 4 (~45 масс. %  $\text{CaCO}_3$ ) и г — образец 5 (~57 масс. %  $\text{CaCO}_3$ ). Для получения прозрачных реплик проводили травление  $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Исходя из вышеизложенных представлений, а также электронно-микроскопических снимков, в том числе и приведенных на рис. 3 (очистка поверхности реплик путем последовательной обработки  $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что позволило получить прозрачные отпечатки рельефа исследуемых образцов), можно сделать следующее заключение. Карбонат кальция осаждается, прежде всего, как это видно из рис. 2,

2а, в зазорах между контактирующими корпускулами—в объеме пор а затем постепенно покрывает поверхность микрообъемов (на рис. 2, 3а, рис. 3б из-под покровного слоя на поверхности микрообъемов просматривается корпускулярный скелет). Агрегация корпускул вызвана по-видимому, и осаждением кремниевых кислот. На это, в частности, указывает образование микрообластей с более тонкодисперсной структурой (рис. 2, 3в, 4г, 5г). Толщина карбонатного наслоения, вплоть до  $\sim 34$  масс. % содержания  $\text{CaCO}_3$  в образцах, небольшая. Если принять условие о равномерном распределении карбоната кальция по поверхности корпускулярного скелета ( $S \approx 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), то при значении  $\delta_{\text{CaCO}_3} = 2,9 \text{ см}^3/\text{г}$  [11] толщина слоя составит  $\sim 7 \text{ \AA}$ . (в действительности, несколько больше в зазорах между контактирующими корпускулами и микрообъемами). В таком слое карбонат кальция находится, по-видимому, в чрезвычайно тонком, близком к коллоидальной дисперсности состоянии, т. к. на микрофотографиях образцов 2 и 3 кристаллические новообразования не просматриваются. Четко выраженная кристаллическая структура выявляется при значительном увеличении объема  $\text{CaCO}_3$ —образцы 4 и 5, и представлена она кальцитом и арагонитом (рис. 1, 3, 2, 4 б, в, 5б, в).

Перераспределение вещества при карбонизации гидрометасиликата кальция вызывает постепенное сокращение объема пор—от  $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$  (образец 1) до  $0,95; 0,90; 0,80$  и  $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$  (образцы 2, 3, 4 и 5, соответственно); тем большее, чем больше кальция вышло из объема корпускул и осело в виде  $\text{CaCO}_3$  на поверхности и в объеме пор корпускулярного скелета силикатной составляющей. Наиболее существенное сокращение  $V$  пор отмечается после достижения достаточно полного покрытия поверхности слоем  $\text{CaCO}_3$ —образец 4 и далее.

Зависимость поверхности от степени карбонизации силикатного материала несколько иная. Увеличение содержания  $\text{CaCO}_3$  до  $\sim 34$  масс. % вызывает рост  $S$  от  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 1) до  $240 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 3). При последующей карбонизации поверхность уменьшается до  $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$  (образцы 4 и 5).

Известно, что адсорбция криптона обусловлена дисперсионным взаимодействием (однородное распределение электронной плотности в молекуле) с силовыми центрами поверхности адсорбента, и посадочная площадка адсорбата в монослое мало зависит от природы поверхности [8, 13]. В силу этого поверхность, рассчитанная из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона, оценивает, в основном, лишь геометрические параметры структуры адсорбента. Поэтому начальный рост  $S$  можно отнести за счет разрыхления поверхностного слоя корпускул при выщелачивании  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов (размер корпускул практически не изменяется—ср. рис. 1, 1а, 2б) и образования участков с более тонкодисперсной структурой, что четко наблюдается на микрофотографии образца 3 (рис. 2, 3в). И лишь после полного покрытия поверхности корпускулярного скелета силикатной составляющей достаточно объемным слоем карбоната кальция (образец 4, рис. 2, 4а)  $S$  уменьшается до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Но и в этом случае поверхность образца 4 несколько больше исходного состояния, что можно связать с наличием относительно

«чистых» участков в структуре (1—3% от общей поверхности образцов 4 и 5—рис. 2, 4 а, 5а). При этом нельзя исключить возможности включения в карбонатный слой тонкодисперсной гомогенной смеси продуктов карбонизации на молекулярном уровне, особенно на конечных стадиях карбонизации, когда наращивание карбонатного слоя происходит, по-видимому, изнутри структурных единиц. Плотная карбонатная оболочка на поверхности корпскул не только затрудняет доступ  $\text{CO}_2$  в объем корпскул, но и выход  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов в объем пор. Для сравнения примерно равный прирост  $\text{CaCO}_3$  (11—12 масс.%) при последовательном переходе от образца 2 к образцам 3—5 достигается после 5, 20 и 40 мин дополнительного времени карбонизации. Перевести исходный  $\text{CaSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в полностью карбонизированное состояние не удалось даже в течение 4 ч пропускания тока  $\text{CO}_2$  (в [1] с этой целью карбонизацию проводили под давлением 3—10 бар, что увеличивало диффузию  $\text{CO}_2$  через «защитную» карбонатную оболочку). В этих условиях в замкнутых объемах корпскул и агрегатов возможно и «совместное» осаждение дискретных частей карбоната кальция и полимеризованных форм кремниевой кислоты. Определенное подтверждение этому предположению можно получить из электронно-микроскопических снимков. Например, на рис. 2, 4б, 5б и рис. 3 в, г кристаллы кальцита и арагонита как бы «сцементированы» в основании плотной тонкодисперсной массой. Образование такой тонкодисперсной структуры также может вызвать некоторый рост поверхности. В целом же полученные результаты свидетельствуют о высокой однородности и дисперсности распределения карбоната кальция в карбонизированных образцах гидротасиликата кальция. В зависимости от степени карбонизации в первом приближении дисперсность распределения компонентов определяется: в образце 2—размером корпскул (100—200 Å) и количеством  $\text{CaCO}_3$ , осевшем в зазорах между контактирующими корпскулами ( $< 1/4$  объема корпскул); в образце 3—размерностью микрообъемов (500—2000 Å) и толщиной карбонатного наслоения ( $\sim 7$  Å); в образцах 4 и 5—размерностью микрообъемов, толщиной карбонатного наслоения и дисперсностью кристаллов кальцита и арагонита в этом наслоении ( $\sim 50$ —500 Å). В этом состоит основное и принципиальное различие в характере распределения  $\text{CaCO}_3$  в исходном (локально сосредоточенные включения—рис. 2, 1а, рис. 3а) и карбонизированных формах гидротасиликата кальция, что обеспечивает получение композиционных карбонат-силикатных материалов с высокими адсорбционно-емкостными показателями.

ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑՎԱԾ ԱՄՈՐՖ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՎՐՈՄԾՏԱՍԻԻԿԱՏԻ  
ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Շ. ՀՈՎՍՆՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ժ. Վ. ԳԱՐՐԻՆԵՅԱՆ Ե Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Էլեկտրոնային միկրոսկոպիական մեթոդով ուսումնասիրված է ամորֆ կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի միկրոկառուցվածքի փոփոխությունը, կախ-

ված կարբոնիզացման աստիճանից (կարբոնիզացված նմուշներում  $\text{CaCO}_3$ -ի կշռային պարունակությունը՝ 5, 23, 34, 45 և 57%):

Այս ուսումնասիրությունը թույլ է տալիս բացահայտել կարբոնիզացման պրոցեսում սիլիկատային նյութերի կառուցվածքային փոփոխությունները և բաղադրիչ նյութերի բաշխման բնույթը:

## STUDIES OF MICROSTRUCTURE OF CARBONATED FORMS OF AMORPHOUS CALCIUM HYDROMETASILICATES BY ELECTRON MICROSCOPY

G. Sh. HOVSEPIAN, K. B. HOVHANESSIAN, Zh. V. GABRIELIAN  
and E. B. HOVHANESSIAN

A microstructure of amorphous calcium hydrometasilicate species of various degree of carbonisation by electron microscopy have been studied (the content of  $\text{CaCO}_3$  in samples is 5,23, 34,45 and 57% wt.).

Restructuring of calcium metasilicate during the carbonization process has been detected, the character of distribution of the newly formed structures in carbonized samples of the silicate has been established.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 76:8338 (1976), Франция/*Akira Takahashi, Toru Takikawa* — Bull. offic., de la propr. indust., № 5, 1977.
2. *Мартirosян Г. Г., Аванесова О. Д., Анаклян Э. Х.* — Тезисы докл. Всесоюзн. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 82.
3. *Мартirosян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анаклян Э. Х.* — Тезисы докл. Всесоюзн. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 91.
4. Авт. свид. 1159884 (1985), СССР/*Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакуиц В. В.* — Бюлл. изобр. № 21, 1985.
5. *Куатбаев К. К.* — Сб. VI Межд. конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т. 2, кн. 2, с. 142.
6. *Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 15.
7. *Почемарев Н.* — Методы химического анализа карбонатных пород. Изд. АН СССР, 1961, с. 32, 108.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева. Изд. МГУ, 1973, с. 108, 198.
9. *Манаелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С.* — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 5, с. 377.
10. *Михеев В. И.* — Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеологиздат, 1957, с. 491.
11. *Трэггер В. Е.* — Оптическое определение породообразующих минералов. М., Недра, 1980, № 85, с. 110.
12. *Черкинский Ю. С.* — Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л., Химия, 1967, с. 223.
13. *Карнаухов А. П.* — Сб. «Адсорбция и пористость». Тр. IV Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. М., Наука, 1976, с. 88.